

S)

Original document

# PRODUCTION OF OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE CRYSTAL AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR COMPRISING THE SAME COMPOUND

Publication number: JP6287189

Publication date: 1994-10-11

Inventor: MURAKAMI YOSHINOBU; KOBAYASHI TSUMUGI; HISADA HITOSHI

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international: C07D487/22; C07F7/28; C09B67/12; C09B67/50; G03G5/06;  
C07D487/00; C07F7/00; C09B67/00; G03G5/06; (IPC1-7): C07D487/22;  
C07F7/28; G03G5/06

- european:

Application number: JP19920203339 19920730

Priority number(s): JP19920203339 19920730

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)

## Abstract of JP6287189

**PURPOSE:** To obtain an industrially advantageous method for producing a specific oxytitanium phthalocyanine crystal suitable as electrophotographic photoreceptors having sufficient sensitivity to a light source at a long wavelength such as semiconductor lasers, etc.

**CONSTITUTION:** Oxytitanium phthalocyanine treated with an acid, together with cyclohexanone, is heat-treated to produce a specific oxytitanium phthalocyanine crystal. A photosensitive layer containing the compound as an electrophotographic photoreceptor is formed on an electrically conductive support.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287189

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 487/22		7019-4C		
C 0 7 F 7/28	F	8018-4H		
G 0 3 G 5/06	3 7 1	9221-2H		

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

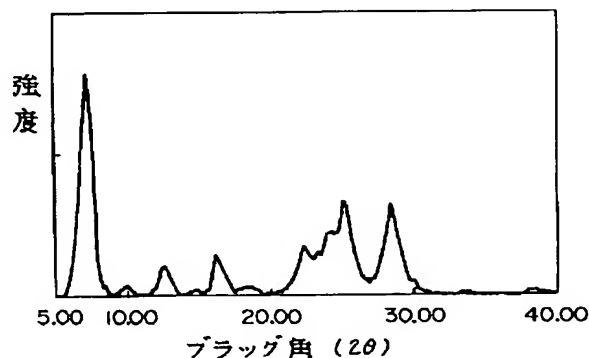
(21)出願番号	特願平4-203339	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成4年(1992)7月30日	(72)発明者	村上 嘉信 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	小林 つむぎ 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	久田 均 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小銀治 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 オキシチタニウムフタロシアニン結晶の製造方法および該化合物を含む電子写真用感光体

(57)【要約】

【目的】 半導体レーザー等の長波長光源に対して十分な感度を有する電子写真感光体に適した特定のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を製造する工業的に有利な製造方法およびその方法によって得られる該化合物を含む電子写真用感光体を提供することを目的とする。

【構成】 酸処理したオキシチタニウムフタロシアニンをシクロヘキサノンと共に加熱処理をして特定のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を製造する。また電子写真用感光体として、該化合物を含む感光層を導電性支持体上に設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸処理したオキシチタニウムフタロシアニンをシクロヘキサノンと加熱処理して、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $7.4^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $25.2^\circ$ 、 $28.5^\circ$ に強い回折ピークを示す結晶を得ることを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項2】少なくとも、オキシチタニウムフタロシアニンがバインダー樹脂中に分散された感光層を有する電子写真用感光体において、そのオキシチタニウムフタロシアニンが、酸処理したオキシチタニウムフタロシアニンをシクロヘキサノンと加熱処理して得られる、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $7.4^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $25.2^\circ$ 、 $28.5^\circ$ に強い回折ピークを示す結晶であることを特徴とする電子写真用感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオキシチタニウムフタロシアニン結晶の製造方法およびその方法によって得られる該化合物を含む高感度な電子写真用感光体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より電子写真用の光導電性材料としてフタロシアニン化合物が電子写真用感光体に使用されていることは広く知られていることであるが、近年、ノンインバクトプリンティングテクノロジーの発展に伴い半導体レーザーを用いたレーザービームプリンターへの期待が高まっている。そこでこれらの要求に対し、現在700nm以上の長波長域に吸収ピークを有し、また中心金属や結晶型の種類によって、半導体レーザーの近赤外領域で高感度を示すものがいくつか報告されており、その研究開発が活発になされている。

【0003】その中でもオキシチタニウムフタロシアニンをを用いた感光体は、特にキャリア生成効率および移動度に優れ、近赤外領域において他のフタロシアニン化合物を用いた感光体をはるかに凌ぐ電子写真特性を示している。

【0004】オキシチタニウムフタロシアニンの結晶型には、Hillerら(Z. Krist., 159, 173 (1982))によって安定な $\beta$ 型と準安定な $\alpha$ 型に対応するPhase I, IIと呼ばれる結晶型が存在することが示されており、そのどちらの結晶型が得られるかは特に製造条件、詳しくは加熱条件、処理する溶剤の種類、あるいは機械的歪によって決ってくることが、一般に知られている。

【0005】また、 $\alpha$ 型のオキシチタニウムフタロシアニンを水性懸濁液となし、これに芳香族炭化水素系溶剤を添加し加熱処理することによって、X線回折スペクトル

ルにおいてブラッグ角( $2\theta$ )  $27.3^\circ$ に強いピークを示す $\alpha$ 型にも $\beta$ 型にも分類されない結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンが得られることが特開昭63-20365号公報に記載されている。

【0006】このようにオキシチタニウムフタロシアニンには種々の結晶型があり、その結晶型の違い、すなわち処理する条件によって電子写真用感光体の特性である、帯電性、暗減衰、感度等に大きな差があることが知られている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来知られていなかった新規な方法で、半導体レーザー等の長波長光源に対して十分な感度を有する電子写真用感光体に適したオキシチタニウムフタロシアニン結晶を製造する工業的に有利な製造法およびその方法によって得られる該化合物を含む電子写真用感光体を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は酸処理したオキシチタニウムフタロシアニンをシクロヘキサノンと加熱処理し、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $7.4^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $25.2^\circ$ 、 $28.5^\circ$ に強い回折ピークを示す結晶を得ることを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニン結晶の新規な製造方法、およびその方法によって得られる該化合物を含有する電子写真用感光体である。

## 【0009】

【作用】以下本発明をさらに詳細に説明する。

【0010】本発明方法の原料とする酸処理したオキシチタニウムフタロシアニンは、フタロニトリル、四塩化チタンを用いて常法にて得られる粗オキシチタニウムフタロシアニンを硫酸に溶解し、氷水中に注加して得られるものが用いられる。シクロヘキサノンの使用量は、原料の酸処理したオキシチタニウムフタロシアニンに対し5倍～50倍(重量比)が好ましい。加熱処理は、溶剤の沸点に近い温度で行うことが好ましいが、70～150℃で5時間～20時間攪拌下に加熱処理すれば充分である。

【0011】本発明の電子写真用感光体について、更に詳細に説明すると、本発明の感光体は、オキシチタニウムフタロシアニン結晶をバインダー樹脂中に分散させた単層型感光体、あるいは好ましくは電荷発生層と電荷移動層が積層された構成の積層型感光体であり、またこれらの層の他に、接着層、ブロッキング層等の中間層や保護層など、特性改良のための層を設けることができる。

## 【0012】

【実施例】以下に本発明を実施例と応用例により更に具体的に説明する。

【0013】(実施例1) フタロニトリル100gを1

ーククロナフタレン770ml中に一部溶かし、窒素雰囲気下にて攪拌下四塩化チタン24mlを滴下する。のち温度を徐々に上げ、200~220℃にて3時間加熱、攪拌を続ける。のち放冷し、130℃にて吸引濾別する。濾別物は更に100℃に温めた1-クロロナフタレン200mlにて洗浄する。これを更にエタノールにて濾液が着色しなくなるまで洗浄する。

【0014】次に、得られたジクロロチタニウムフタロシアンを、アンモニア水400ml、水400mlとともに攪拌下に1時間穏やかに還流する。のち冷却し、吸引濾別して充分水洗する。濾別物を水800mlとともに攪拌下で1時間熱懸濁(80℃)を行い、冷却後吸引濾別する。この熱懸濁処理を更に2回繰り返す。のち50℃にて真空乾燥し、粗オキシチタニウムフタロシアン82gを得る。

【0015】得られた粗オキシチタニウムフタロシアン15gを、氷水浴にて冷却しながら硫酸300g中にかき混ぜながら徐々に加える。更に1時間攪拌を続けたのちガラス濾過器にて吸引濾過し、濾液を氷水5l中にかき混ぜながら徐々に注加する。得られた析出物を吸引濾別し、濾液が酸性からほぼ中性になるまで蒸留水にて充分水洗する。のち室温にて真空乾燥する。

【0016】この酸処理したオキシチタニウムフタロシアン13gを500ml三口フラスコに入れ、シクロヘキサノン300mlとともに加熱攪拌下6時間還流する。のち室温にまで冷却後遠心分離器にて分離する。これをシクロヘキサノン300mlずつにて攪拌下2回熱懸濁(60℃、1時間)して洗浄し、最後にエタノール300mlずつにて同様に2回熱懸濁(60℃、1時間)して洗浄したのち真空乾燥する。得られたオキシチタニウムフタロシアン(収量11.5g)のX線回折スペクトルを図1に示す。

【0017】図1から明かなように、ブラッグ角(2θ±0.2°)7.4°、12.5°、16.3°、22.4°、25.2°、28.5°に強い回折ピークを示すものであった。

【0018】図2は、酸処理したオキシチタニウムフタロシアンのスペクトルである。得られたオキシチタニウムフタロシアンの電子写真感光体への適用としての、応用例1は、共重合ナイロン(東レ社製、商品名CM-8000)の6%-メタノール溶液をアルミ板上に、乾燥後の膜厚が0.1μmとなるように塗布して下塗り層を形成した。

【0019】次に、実施例1で製造したオキシチタニウムフタロシアン結晶1gとポリビニルブチラール樹脂1gをテトラヒドロフラン98gと共にサンドグラインドミルにて分散した分散液を上記下塗り層上に、乾燥後の膜厚が0.2μmとなるように塗布して電荷発生層を形成した。

【0020】この電荷発生層の上に1、1-ビス(P-

ジエチルアミノフェニル)-4、4-ジフェニルブタジエン5g、ポリカーボネート樹脂(バイエル社製、商品名マクロホール)5gおよびジクロロメタン50gよりなる塗液を、乾燥後の膜厚が20μmとなるように塗布し、積層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

【0021】この感光体の静電気特性を静電複写紙試験装置(川口電機製作所製モデルEPA-8100)を用いて測定した。測定条件は、暗所でコロナ電流が-30μAになる様に設定した印加電圧のコロナ放電により感光体を負帯電し、続いて800nmにピークをもつ2.1μJ/cm<sup>2</sup>・secのエネルギーの単色光を照射した。この時表面電位が-700Vから-350Vに半減するのに要した露光量(半減露光量E<sub>1/2</sub>)は0.4μJ/cm<sup>2</sup>で、帯電後1秒後の電荷保持率は96.5%、露光後2秒後の残留電位は-11Vであった。得られたオキシチタニウムフタロシアンの電子写真感光体への適用としての応用例2は、実施例1で製造したオキシチタニウムフタロシアン結晶1g、ポリビニルブチラール樹脂0.5g、フッ素樹脂(旭硝子社製、商品名ルミフロンLF-200、固形分濃度50%)1gをテトラヒドロフラン98gと共にサンドグラインドミルにて分散し、この分散液を応用例1と同様に下塗り層上に、乾燥後の膜厚が0.2μmとなるように塗布して電荷発生層を形成した。

【0022】この電荷発生層の上に1、1-ビス(P-ジエチルアミノフェニル)-4、4-ジフェニルブタジエン2.5g、4-ジベンジルアミノ-2-メチルベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン2.5g、ポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学社製、商品名PCZ-300)5gおよびジクロロメタン35gよりなる塗液を、乾燥後の膜厚が20μmとなるように塗布し、積層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

【0023】この感光体の静電気特性を静電複写紙試験装置(川口電機製作所製モデルEPA-8100)を用いて測定した。測定条件は、暗所でコロナ電流が-25μAになる様に設定した印加電圧のコロナ放電により感光体を負帯電し、続いて800nmにピークをもつ2.1μJ/cm<sup>2</sup>・secのエネルギーの単色光を照射した。この時表面電位が-700Vから-350Vに半減するのに要した露光量(半減露光量E<sub>1/2</sub>)は0.55μJ/cm<sup>2</sup>で、帯電後1秒後の電荷保持率は98.5%、露光後2秒後の残留電位は-16Vであった。

【0024】得られたオキシチタニウムフタロシアンの電子写真感光体への適用としての応用例3は、応用例2と同じサンプルを用い同様の方法で1000回の繰り返し試験を行った。

【0025】図3は、その繰り返し試験の結果である。V<sub>0</sub>は帯電直後の表面電位、V<sub>1</sub>は暗所で1秒間放置後の表面電位、V<sub>R</sub>は露光2秒後の残留電位、E<sub>1/2</sub>は半減露光量を表している。図3から明かなように、表面電位、

10

20

30

40

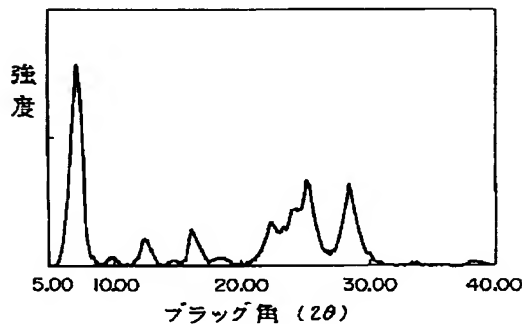
50

半減露光量、暗減衰、残留電位等何れも変動の少ない安定したものであった。

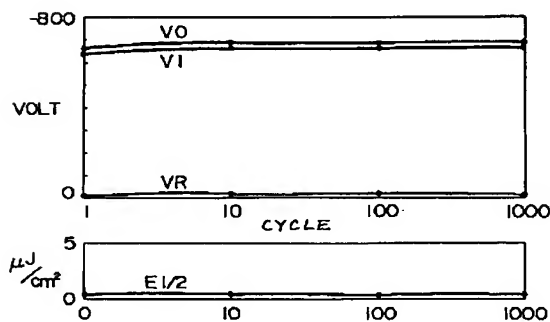
【0026】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、酸処理したオキシチタニウムフタロシアニンをシクロヘキサノンで加熱処理することによって、ブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $7.4^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $25.2^\circ$ 、 $28.5^\circ$  に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶を収率よく製造することができ、かつこの方法によって得られるオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として用いた電子写真感光体は、高感度で帯電性や電荷保持率も良好で残留電位も低く、また繰り返しによる変動も少なく非常に安定であるため高耐久性感光体として用いられ\*

【図1】



【図3】



\*る。また750～800nmの領域に高感度を示すことから、近年要求の高まる半導体レーザープリンター用感光体として適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例で得られた結晶型オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを示す図

【図2】酸処理したオキシチタニウムフタロシアニンの回折スペクトルを示す図

10 【図3】本発明の応用例で得られた電子写真感光体のV0は帯電直後の表面電位、V1は暗所で1秒間放置後の表面電位、VRは露光2秒後の残留電位、E1/2は半減露光量の繰り返し寿命特性を示す図

【図2】

